

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> : D21H 17/72, C08J 3/03 // D21H 21:16, 17:16, 17:17, 17:42, 17:47, 17:62		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/23651  (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 27. April 2000 (27.04.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/07363  (22) Internationales Anmeldedatum: 5. Oktober 1999 (05.10.99)  (30) Prioritätsdaten: 198 47 824.0 16. Oktober 1998 (16.10.98) DE 198 47 825.9 16. Oktober 1998 (16.10.98) DE  (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK- TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).  (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): OFENLOCH, Nicole [DE/DE]; Nibelungenstrasse 24a, D-68642 Bürstadt (DE). WENDEL, Udo [DE/DE]; Hauptstrasse 18, D-67229 Gerolsheim (DE). KISTENMACHER, Axel [DE/DE]; Wellsring 138, D-67098 Bad Dürkheim (DE). BONN, Johann [DE/DE]; Haardtstrasse 12, D-67258 Hessheim (DE). SCHUHMACHER, Rudolf [DE/DE]; Römerstrasse 7a, D-67459 Böhl-Iggelheim (DE).  (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AU, CA, ID, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.  X: 0151  note make dispersion!! Cationic!!	
(54) Title: AQUEOUS SIZING AGENT DISPERSIONS ADJUSTED TO BE ANIONIC OR CATIONIC AND DESIGNED FOR PAPER SIZING  (54) Bezeichnung: WÄSSRIGE, ANIONISCH ODER KATIONISCH EINGESTELLTE LEIMUNGSMITTEL-DISPERSIONEN FÜR DIE LEIMUNG VON PAPIER  (57) Abstract  The invention relates to aqueous sizing agent dispersions which are adjusted to be anionic and which are obtained by dispersing in water an alkyl-diketen based sizing agent, an alkenyl succinic acid anhydride and/or resin glues, in the presence of an anionic dispersion agent. Said dispersions contain as an anionic dispersion agent at least one condensation product selected in the group comprising (a) naphthalene sulphonic acid and formaldehyde, (b) phenol, phenolsulfonic acid and formaldehyde, (c) naphthalene sulphonic acid, formaldehyde and urea, (d) phenol, phenolsulfonic acid, formaldehyde and urea and/or (e) at least one amphiphile copolymer composed of (i) hydrophobic, monoethylenically unsaturated monomers and (ii) hydrophilic monomers comprising an anionic group, in an amount between 0,05 and 10 % by weight compared to the weight of the sizing agent. The invention also relates to the production of sizing agent dispersions adjusted in such a way that they are cationic, from the above mentioned anionic dispersions, by adding a sufficient amount of cationic additives. The invention further relates to the use of the anionic and cationic dispersions as sizing agent dispersions for paper and cardboard, as well as for providing hydrophobic finishing of cellulosic fibres.  (57) Zusammenfassung  Wäßrige, anionisch eingestellte Leimungsmittel-Dispersionen, die durch Dispergieren eines Leimungsmittels auf der Basis von Alkyldiketen, Alkenylbernsteinsäureanhydriden und/oder Harzleimen in Wasser in Gegenwart eines anionischen Dispergiemittels erhältlich sind, wobei die Dispersionen als anionische Dispergiemittel mindestens ein Kondensationsprodukt aus der Gruppe (a) Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd, (b) Phenol, Phenolsulfonsäure und Formaldehyd, (c) Naphthalinsulfonsäure, Formaldehyd und Harnstoff, (d) Phenol, Phenolsulfonsäure, Formaldehyd und Harnstoff und/oder (e) mindestens ein amphiphiles Copolymerisat aus (i) hydrophoben monoethylenisch ungesättigten Monomeren und (ii) hydrophilen Monomeren mit einer anionischen Gruppe in einer Menge von 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Leimungsmittel, enthalten, Herstellung von kationisch eingestellten Leimungsmittel-Dispersionen aus den genannten anionischen Dispersionen durch Zusatz einer ausreichenden Menge an kationischen Additiven sowie Verwendung der anionischen und kationischen Dispersionen als Leimungsmittel für Papier, Pappe und Karton sowie zur Hydrophobierung von Cellulosefasern.			

# *LEDIGLICH ZUR INFORMATION*

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

WÄSSRIGE, ANIONISCH ODER KATIONISCH EINGESTELLTE LEIMUNGSMITTEL-DISPERSIONEN  
FÜR DIE LEIMUNG VON PAPIER

## 5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft wäßrige, anionisch eingestellte Leimungs-  
mittel-Dispersionen, die durch Dispergieren eines Leimungsmittels  
auf der Basis von Alkyldiketenen, Alkenylbernsteinsäureanhydri-  
10 den, und/oder Harzleimen in Gegenwart eines anionischen Disper-  
giermittels in Wasser erhältlich sind, für die Leimung von  
Papier.

Handelsübliche Leimungsmittel enthalten beispielsweise Alkyldi-  
15 ketene in Form einer Dispersion, die mit Hilfe von kationischer  
Stärke stabilisiert ist. Der Feststoffgehalt solcher Dispersionen  
liegt beispielsweise in der Größenordnung zwischen 6 und  
20 Gew.-%, bezogen auf Alkyldiketen.

20 Außerdem sind wäßrige Alkyldiketen-Dispersionen bekannt, die bis  
zu 30 Gew.-% Alkyldiketen dispergiert enthalten. Weitere essen-  
tielle Bestandteile dieser Alkyldiketen-Dispersionen sind kat-  
ionische Stärke, bevorzugt kationische Wachsmaisstärke, Alumini-  
umsulfat, Carbonsäuren mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, und  
25 Sulfonate wie das Natriumsalz von Ligninsulfonsäure oder Kon-  
densationsprodukte aus Formaldehyd und Naphthalinsulfonsäure,  
vgl. US-A-4861376 und EP-B-0369328.

Aus der EP-A-0418015 sind wäßrige Dispersionen eines Reaktivlei-  
30 mungsmittels auf Basis von Alkyldiketenen bekannt. Die Leimungs-  
mittel-Dispersionen können danach auch durch Dispergieren von  
Alkyldiketenen in Wasser in Gegenwart von anionischen Dispergier-  
mitteln als alleinigem Stabilisator für die Dispersion  
hergestellt werden. Als anionische Dispergiermittel werden  
35 beispielsweise Natriumligninsulfonat und Naphthalinsulfonsäure  
verwendet. Der Gehalt der Leimungsmittelmischung an dispergiertem  
Alkyldiketen beträgt 5 bis 20, vorzugsweise 10 bis 15 Gew.-%.

Aus der EP-B-0 437 764 sind stabilisierte wäßrige Alkyldiketen-  
40 Dispersionen bekannt, die außer einem Alkyldiketen ein Schutz-  
kolloid und einen Ester einer langkettigen Carbonsäure und einen  
langkettigen Alkohol enthalten. Als Schutzkolloid kommen bevor-  
zugt kationische Stärken in Betracht. Daneben können auch  
Sorbitanester, Seifen, synthetische Detergentien und Verdickungs-  
45 mittel wie Polymere von Acrylamid, Vinylpyrrolidon und N-Vinyl-  
2-methylimidazolin eingesetzt werden.

## 2

Aus der US-A-5403392 sind stabile hochkonzentrierte wäßrige Dispersionen von Hydrophobierungsmitteln bekannt. Der Gehalt an Hydrophobierungsmitteln wie Alkyldiketenen, kann bis zu 50 Gew.-%, bezogen auf die Dispersion, betragen. Die Dispersionen enthalten beispielsweise Saponine als Stabilisator. Die bekannten hochkonzentrierten Diketen-Dispersionen sind noch verbesserungsbedürftig.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue wäßrige Leimungs-  
mittel-Dispersionen zur Verfügung zu stellen, die eine höhere Lagerstabilität und eine höhere Konzentration haben als die bekannten Dispersionen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit wäßrigen, anionisch  
eingestellten Leimungsmittel-Dispersionen, die durch Dispergieren eines Leimungsmittels auf der Basis von Alkyldiketenen, Alkenylbernsteinsäureanhydriden und/oder Harzleimen in Gegenwart eines anionischen Dispergiermittels in Wasser erhältlich sind, für die  
mindestens ein Kondensationsprodukt aus

- (a) Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd,
- (b) Phenol, Phenolsulfonsäure und Formaldehyd,
- (c) Naphthalinsulfonsäure, Formaldehyd und Harnstoff,
- (d) Phenol, Phenolsulfonsäure, Formaldehyd und Harnstoff und/oder
- (e) mindestens ein amphiphiles Copolymerisat aus

(i) hydrophoben monoethylenisch ungesättigten Monomeren und  
(ii) hydrophilen Monomeren mit einer anionischen Gruppe  
in einer Menge von 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Leimungsmittel, enthalten. Die in Betracht kommenden anionischen Dispergiermittel werden vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 5,0 Gew.-%, bezogen auf das Leimungsmittel, eingesetzt.

Als Leimungsmittel zur Herstellung der Dispersionen kommen beispielsweise Alkyldiketene in Betracht. Die als Leimungsmittel üblicherweise verwendeten langkettigen Alkyldiketene werden beispielsweise aus den entsprechenden gesättigten oder ungesättigten Carbonsäurechloriden durch Abspaltung von Chlorwasserstoff mit tertiären Aminen hergestellt. Die Alkyldiketene enthalten vorzugsweise 12 bis 22 C-Atome in der Alkylgruppe.

Geeignete Alkyldiketene sind beispielsweise Tetradecyldiketen, Palmityldiketen, Oleyldiketen, Stearyldiketen und Behenyldiketen. Geeignet sind außerdem Diketene mit unterschiedlichen Alkylgruppen, z.B. Stearylpalmityldiketen, Behenylstearyldiketen, 5 Behenyloleyldiketen oder Palmitylbehenyldiketen. Vorzugsweise verwendet man Stearyldiketen, Palmityldiketen, Behenyldiketen oder Mischungen aus Stearyldiketen und Palmityldiketen oder Mischungen aus Behenyldiketen oder Stearyldiketen.

- 10 Alkenylbernsteinsäureanhydride enthalten in der Alkenylgruppe beispielsweise einen  $C_{12}$ - bis  $C_{24}$ - $\alpha$ -Olefinrest, vorzugsweise einen Rest von  $C_{14}$ - bis  $C_{18}$ - $\alpha$ -Olefinen.

Als Harzleim kommen die natürlich vorkommenden Produkte sowie 15 modifizierte Harzleime in Betracht, die beispielsweise durch Umsetzung von Harzleim mit Maleinsäureanhydrid erhältlich sind.

Die als Leimungsmittel in Betracht kommenden Alkyldiketene und/oder Harzleime liegen bei Raumtemperatur in festem Zustand vor. 20 Zur Herstellung von Leimungsmittel-Dispersionen werden diese Leimungsmittel üblicherweise auf eine Temperatur oberhalb ihres Schmelzpunkts erhitzt und in geschmolzener Form in Wasser unter Einwirkung von Scherkräften emulgiert. Das flüssige Alkenylbernsteinsäureanhydrid kann bereits bei Raumtemperatur emulgiert 25 werden. Hierfür benutzt man z.B. Homogenisatoren. Um die dispergierten Leimungsmittel in der wäßrigen Phase zu stabilisieren, verwendet man erfindungsgemäß mindestens ein anionisches Dispergiermittel aus der Gruppe der Kondensationsprodukte aus

- 30 (a) Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd,  
(b) Phenol, Phenolsulfonsäure und Formaldehyd,  
(c) Naphthalinsulfonsäure, Formaldehyd und Harnstoff sowie 35  
(d) Phenol, Phenolsulfonsäure, Formaldehyd und Harnstoff.

Die anionischen Dispergiermittel können sowohl in Form der freien Säuren, der Alkalimetall-, Erdalkalimetall- und/oder der 40 Ammoniumsalze vorliegen. Die Ammoniumsalze können sich sowohl von Ammoniak als auch von primären, sekundären und tertiären Aminen ableiten, z.B. eignen sich die Ammoniumsalze von Dimethylamin, Trimethylamin, Hexylamin, Cyclohexylamin, Dicyclohexylamin, Ethanolamin, Diethanolamin und Triethanolamin. Die oben beschrie- 45 benen Kondensationsprodukte sind bekannt und im Handel erhältlich. Sie werden durch Kondensieren der genannten Bestandteile hergestellt, wobei man anstelle der freien Säuren auch die

- entsprechenden Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalze einsetzen kann. Als Katalysator bei der Kondensation eignen sich beispielsweise Säuren wie Schwefelsäure, p-Toluolsulfonsäure und Phosphorsäure. Naphthalinsulfonsäure oder deren Alkalimetallsalze werden mit Formaldehyd vorzugsweise im Molverhältnis 1 : 0,1 bis 1 : 2 und meistens im Molverhältnis 1 : 0,5 bis 1 : 1 kondensiert. Das Molverhältnis für die Herstellung von Kondensaten aus Phenol, Phenolsulfonsäure und Formaldehyd liegt ebenfalls in dem oben angegebenen Bereich, wobei man beliebige Mischungen von Phenol und Phenolsulfonsäure anstelle von Naphthalinsulfonsäure bei der Kondensation mit Formaldehyd einsetzt. Anstelle von Phenolsulfonsäure kann man auch die Alkalimetall- und Ammoniumsalze der Phenolsulfonsäure verwenden. Die Kondensation der oben angegebenen Ausgangsstoffe kann gegebenenfalls zusätzlich in Gegenwart von Harnstoff durchgeführt werden. Beispielsweise verwendet man, bezogen auf Naphthalinsulfonsäure oder auf die Mischung von Phenol und Phenolsulfonsäure 0,1 bis 5 Mol Harnstoff pro Mol Naphthalinsulfonsäure beziehungsweise pro Mol der Mischung aus Phenol und Phenolsulfonsäure.
- Die Kondensationsprodukte haben beispielsweise Molmassen in dem Bereich von 800 bis 100 000, vorzugsweise 1 000 bis 30 000 und insbesondere von 4 000 bis 25 000. Vorzugsweise setzt man als anionische Dispergiermittel Salze ein, die man beispielsweise durch Neutralisieren der Kondensationsprodukte mit Lithiumhydroxid, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid oder Ammoniak erhält. Der pH-Wert der Salze liegt beispielsweise in dem Bereich von 7 bis 10.
- Als anionische Dispergiermittel eignen sich außerdem amphiphile Copolymerisate aus
- (i) hydrophoben monoethylenisch ungesättigten Monomeren und
  - (ii) hydrophilen Monomeren mit einer anionischen Gruppe wie monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, monoethylenisch ungesättigten Sulfonsäuren, monoethylenisch ungesättigten Phosphonsäuren oder deren Mischungen.
- Geeignete hydrophobe monoethylenisch ungesättigte Monomere
- (a) sind beispielsweise Olefine mit 2 bis 150 C-Atomen, Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Ethylstyrol, 4-Methylstyrol, Acrylnitril, Methacrylnitril, Ester aus monoethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>- bis C<sub>5</sub>-Carbonsäuren und einwertigen Alkoholen, Amide der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit C<sub>1</sub>- bis C<sub>24</sub>-Alkylaminen, Vinylester von gesättigten Monocarbonsäuren mit 2 bis 24 C-

Atomen, Diester der Maleinsäure oder Fumarsäure mit einwertigen  $C_1$ - bis  $C_{24}$ -Alkoholen, Vinylether von Alkoholen mit 3 bis 24 C-Atomen oder Mischungen der genannten Verbindungen.

5 Die amphiphilen Copolymerisate enthalten als hydrophile Monomere (b) z.B.  $C_3$ - bis  $C_{10}$ - monoethylenisch ungesättigte Carbonsäuren oder deren Anhydride, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Vinylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Vinylphosphonsäure, Salze der genannten Monomeren oder deren Mischungen als hydrophile

10 Monomere mit einer anionischen Gruppe

einpolymerisiert. Besonders bevorzugt sind wäßrige Leimungsmittel-Dispersionen, die als anionisches Dispergiermittel amphiphile Copolymerisate aus

15

(a)  $\alpha$ -Olefinen mit 4 bis 12 C-Atomen, Styrol oder deren Mischungen als hydrophobe Monomere und

(b) Maleinsäure, Acrylsäure, Methacrylsäure, Halbester aus  
20 Maleinsäure und Alkoholen mit 1 bis 25 C-Atomen oder Alkoxylierungsprodukten solcher Alkohole, Halbamide der Maleinsäure, Salze der genannten Monomeren oder Mischungen dieser Verbindungen als hydrophile Monomere mit einer anionischen Gruppe

25

einpolymerisiert enthalten und eine Molmasse  $M_w$  von 1 500 bis 100 000 haben.

Geeignete hydrophobe Monomere sind beispielsweise lineare, ver-  
30 zweigte oder cyclische Olefine mit 2 bis 150 C-Atomen, wie beispielsweise Ethen, Propen, Buten-1, Isobuten, Penten-1, 3-Methylbuten-1, 2-Methylbuten-1, Cyclopenten, Hexen-1, 2-Methylpenten-1, 3-Methylpenten-1, 4-Methylpenten, 2-Ethylbuten-1, Cyclohexen, Methylcyclopenten, Hepten-1, Methylcyclohexen,  
35 Octen-1, 2,4,4-Trimethylpenten-1, 2,4,4-Trimethylpenten-2, 2,3-Dimethylhexen-1, 2,4-Dimethylhexen-1, 2,5-Dimethylhexen-1, 3,5-Dimethylhexen-1, 4,4-Dimethylhexen-1, 4,5-Dimethylhexen-1, Ethylcyclohexen, Nonen-1, Decen-1, Cyclopentadien-Dimer, Dodecen-1, Tetradecen-1, Hexadecen-1, Oktadecen-1,  $C_{20}$ -alpha-Ole-  
40 fin,  $C_{22}$ -alpha-Olefin,  $C_{28}$ -alpha-Olefin, reaktive Polyisobutene mit Anteilen von > 60 Gew.-% an Molekülen mit endständiger Doppelbindung oder Mischungen von Olefinen mit 2 bis 150 Kohlenstoffatomen. Beispiele hierfür sind:

Technisch leicht zugängliche Olefinmischungen,  $C_5$ -Schnitte (ent-  
45 haltend Pentenderivate und Cyclopenten), technisches Diisobuten (enthaltend u.a. 2,4,4-Trimethylpenten-1 und 2,4,4-Trimethylpenten-2), aufbereitetes Diisobuten mit Anteilen von > 70 Gew.-%

- an 2,4,4-Trimethylpenten-1 oder mit > 80 Gew.-% an 2,4,4-Tri-methylpenten-1, C<sub>8</sub>-10- $\alpha$ -Olefine, C<sub>10</sub>-12- $\alpha$ -Olefine, C<sub>12</sub>-14- $\alpha$ -Olefine, C<sub>14</sub>-18- $\alpha$ -Olefine, C<sub>18</sub>-22- $\alpha$ -Olefine, C<sub>20</sub>-24- $\alpha$ -Olefine, C<sub>24</sub>-28- $\alpha$ -Olefine und C<sub>30</sub>- $\alpha$ -Olefine. Weitere geeignete hydrophobe Monomere
- 5 sind aromatische Olefine wie Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, 4-Methylstyrol, Indol. Diese Gruppe von Monomeren wird vorzugsweise mit anderen hydrophoben Monomeren eingesetzt und ist im Polymerisat zu weniger als 50 Gew.-% der im Polymerisat insgesamt einpolymerisierten hydrophoben Monomeren vorhanden.
- 10 Weitere hydrophobe Monomere sind Ester der Acrylsäure und Methacrylsäure mit einwertigen Alkoholen oder Alkoholmischungen mit 1 bis 14 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Propyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat, i-
- 15 Butyl(meth)acrylat, Hexyl(meth)acrylat, Octyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat, Lauryl(meth)acrylat, Stearyl(meth)acrylat, Ester der Acrylsäure und Methacrylsäure mit alkoxilierten Alkoholen, basierend auf Alkoholen mit 3 bis 24 Kohlenstoffatomen oder alkoxilierten Alkoholmischungen basierend auf Alko-
- 20 len mit 3 bis 24 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Butyldiglykol(meth)acrylat, Lauryltripropylenglykol(meth)acrylat, Hexylpolyglykol(meth)acrylat.
- Als hydrophobe Monomere kommen außerdem Amide der Acrylsäure und
- 25 Methacrylsäure mit C<sub>1</sub>- bis C<sub>24</sub>-Alkylaminen, Vinylester von gesättigten Carbonsäuren mit 2 bis 24 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Vinylacetat, Vinylpropionat oder Vinylbutyrat sowie Diester der Maleinsäure oder der Fumarsäure mit Alkoholen mit einwertigen 1 bis 24 Kohlenstoffatomen wie beispielsweise
- 30 Maleinsäuredimethylester oder Fumarsäurediethylester in Betracht.
- Als hydrophobe Monomere eignen sich außerdem Vinylether von Alko-
- 35 hohlen mit 3 bis 24 Kohlenstoffatomen wie beispielsweise Propylvinylether, Butylvinylether oder Laurylvinylether.
- Als hydrophile Monomere kommen beispielsweise C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Monoethylenisch ungesättigte Carbonsäuren oder deren Anhydride in Betracht, z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylsäureanhydrid, Methacrylsäureanhydrid, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumar-
- 40 säure, Crotonsäure, Itaconsäure, Itaconsäureanhydrid, Citraconsäure, Mesaconsäure, Methylenmalonsäure, 1,2,3,6-Tetrahydrophthalsäureanhydrid, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Vinylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure sowie Salze der genannten Monomeren. Die hydrophilen Monomeren sind in Wasser löslich bzw.
- 45 lösen sich in partiell oder vollständig mit Basen neutralisierter Form. Unter wasserlöslichen Monomeren sollen im vorliegenden Zusammenhang alle hydrophilen Monomeren verstanden werden, die eine



Wasserlöslichkeit bei 20°C von mehr als 20 g/l haben. Zur Herstellung der Salze der hydrophilen Monomeren verwendet man beispielsweise Alkalimetallbasen, Erdalkalimetallbasen und Ammoniak oder Amine. Bevorzugte Salze der hydrophilen Monomeren sind die

5 Natrium- und Kalisalze sowie die Ammoniumsalze, die durch Neutralisation der Säuregruppen der Monomeren mit Ammoniak erhältlich sind.

Weitere geeignete hydrophile Monomere sind beispielsweise Halbester aus Maleinsäure und Alkoholen mit 1 bis 25 C-Atomen oder

10 Alkoxylierungsprodukte solcher Alkohole sowie Halbamide der Maleinsäure.

Bevorzugt werden als anionische Dispergiermittel Copolymerisate

15 aus Maleinsäureanhydrid mit C<sub>4</sub>- bis C<sub>12</sub>-Olefinen, besonders bevorzugt C<sub>8</sub>-Olefine wie Octen-1 und Diisobuten. Ganz besonders bevorzugt ist Diisobuten. Das molare Verhältnis zwischen Maleinsäureanhydrid und Olefin liegt z.B. im Bereich 0,9 : 1 bis 3 : 1, bevorzugt von 0,95 : 1 bis 1,5 : 1. Diese Copolymerisate werden

20 bevorzugt in hydrolysiert Form als wässrige Lösung oder Dispersionen eingesetzt, wobei die Anhydridgruppe geöffnet vorliegt und die Carboxylgruppen vorzugsweise zum Teil oder ganz neutralisiert sind. Zur Neutralisation werden folgende Basen eingesetzt: Alkalimetallbasen, wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid,

25 Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Erdalkalisalze wie Calciumhydroxid, Calciumcarbonat, Magnesiumhydroxid, Ammoniak, primäre, sekundäre oder tertiäre Amine wie Triethylamin, Triethanolamin, Diethanolamin, Ethanolamin, Morpholin etc. Gegebenenfalls könne die bevorzugten Copolymerisate aus Maleinsäureanhydrid mit

30 C<sub>4</sub>-<sub>12</sub>-Olefinen auch polymeranalog an der Anhydridfunktion teilweise oder vollständig umgesetzt werden. Hierzu eignen sich beispielsweise Alkohole oder Amine mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen, weiterhin auch alkoxilierte Alkohole.

35 Die Copolymerisate werden nach bekannten Verfahren der radikalischen Polymerisation hergestellt, wie z.B. der Lösungspolymerisation, Emulsionspolymerisation, Dispersionspolymerisation, Fällungspolymerisation, Schmelzpolymerisation. Als Löse- oder Verdünnungsmittel kommen die üblichen Verbindungen in Frage, wie

40 z.B. Wasser, Alkohole, Ketone, Ester, Aliphaten, Aromaten oder Mischungen wie z.B. Wasser/Isopropanol-Gemische. Als Löse- bzw. Verdünnungsmittel kann auch eines oder mehrere der Monomere eingesetzt werden bzw. kann auf den Einsatz eines Löse- oder Verdünnungsmittels völlig verzichtet werden. Die Polymerisationen können

45 sowohl als Batch-Reaktion, als auch mit einem oder mehreren Zulaufen gefahren werden. Hierbei können die Zulaufzeiten und die Mengen pro Zeiteinheit einzelner Komponenten variiert werden.

Dadurch lassen sich Kenngrößen wie Copolymerzusammensetzung, mittleres Molekulargewicht oder die Molekulargewichtsverteilung charakteristisch steuern.

- 5 Die Polymerisation kann in Gegenwart von sogenannten Reglerverbindungen durchgeführt werden, mittels derer das mittlere Molekulargewicht abgesenkt werden kann. Als Regler können beispielsweise verwendet werden: 2-Mercaptoethanol, 2-Mercaptopropanol, Mercatoessigsäure, tert. Butylmercaptan, n-Octylmercaptan, n-Decylmercaptan und tert.-Dodecylmercaptan. Weiterhin lassen sich  
10 hierfür C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Aldehyde und Ameisensäure verwenden.

- Die Polymerisation kann gegebenenfalls in Gegenwart einer weiteren Gruppe von Monomeren (c) durchgeführt werden, die hydrophil  
15 sind und nichtionisch oder hydrophil und kationisch sind, z.B. Acrylamid, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylimidazol, N-Vinylmethylimidazol, Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat, Methylpolyethylenglykol(meth)acrylat, Dimethylaminopropylmethacrylamid, Dimethylaminoethylacrylat,  
20 Methylvinylether, N-Vinylformamid, Allylalkoholalkoxilate, Vinylimidazolium-methosulfat.

- Die kationischen Monomere werden jedoch nur in einer solchen Menge einpolymerisiert, daß das entstehende Copolymerisat eine  
25 nettoanionische Ladung aufweist. Die Monomeren der Gruppe (c) sind zu 0 bis 25 Gew.-% in einpolymerisierter Form im Copolymerisat enthalten.

- Die Polymerisation kann gegebenenfalls in Gegenwart von  
30 Vernetzern (Monomere (d)) durchgeführt werden. Dabei erhält man Copolymerisate mit höherem Molekulargewicht. Als Vernetzer sind beispielsweise geeignet: Divinylbenzol, Perentaerythrittriallyl-ether, Ester von Glykolen wie Glykoldiacrylat, Polyethylenglykoldiacrylate. Die Monomere (d) können bei der Polymerisation in  
35 Mengen bis zu 5 Gew.-% zugesetzt werden.

- Bei Polymerisationen, die nicht in homogener Phase ablaufen, wie der Emulsions-, Suspensions- oder Fällungspolymerisation, wird üblicherweise in Gegenwart von Emulgatoren und/oder Schutz-  
40 kolloiden gearbeitet. Hierzu werden beispielsweise folgende Emulgatoren eingesetzt: Natriumlaurylsulfat, alkoxylierte Fettalkohole oder Oxoalkohole, Blockcopolymere aus Ethylenoxy- und Propylenoxy-Einheiten, alkoxylierte Fettsäuren, ethoxylierte Fettsäureamide, Fettsäurealkanolamide, Fettsäure-Ammoniumsalze,  
45 Fettalkoholphosphate, Alkylglucoside, Alkylphenolalkoxylate, Sulfonbernsteinsäure-mono- oder diester oder N-Acylaminosäuren oder Mischungen bzw. Polyvinylalkohol, abgebaute Stärke, modifizierte

Stärken, Carboxymethylcellulose, Hydroxyethylcellulose oder Polyvinylpyrrolidon.

Als Radikalinitiatoren werden die in der Praxis bekannten  
5 Verbindungen eingesetzt, die u.a. anhand der vorgesehenen Polymerisationstemperatur und des verwendeten Lösungs- bzw. Verdünnungsmittels bzw. dem Löslichkeitsverhalten des lösungsmittelfreien Systems ausgesucht werden. Man benötigt z.B. von diesen Verbindungen bis zu 10, vorzugsweise 0,2 bis 5 Gew.-%, bezogen  
10 auf die bei der Copolymerisation eingesetzten Monomeren. Geeignete Polymerisationinitiatoren sind beispielsweise Peroxidverbindungen wie tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylperneodecanoat, tert.-Butylperethylhexanoat, tert.-Butylperisobuyrat, Di-tert.-Butylperoxid, Di-tert.-Amylperoxid, Diacetylperoxydicarbonat oder Dicyclohexylperoxydicarbonat sowie Azoverbindungen wie  
15 2,2'-Azobisisobutyronitril. Die Initiatoren können allein oder in Mischung untereinander verwendet werden.

Bevorzugt als Dispergiermittel eingesetzte amphiphile Copolymerisate  
20 enthalten

- (a)  $\alpha$ -Olefine mit 4 bis 8 C-Atomen und
  - (b) Maleinsäure oder deren wasserlösliche Salze
- 25 einpolymerisiert und haben eine Molmasse  $M_w$  von 1500 bis 100 000.

Besonders bevorzugte anionische Dispergiermittel sind hydrolysierte Copolymerisate aus Isobuten und Maleinsäureanhydrid  
30 oder deren wasserlösliche Salze. Hydrolysiert bedeutet im vorliegenden Zusammenhang, daß zunächst Copolymerisate aus Isobuten und Maleinsäureanhydrid hergestellt werden, die nach der Polymerisation hydrolysiert werden. Aus einer Anhydridgruppe im Copolymerisat erhält man dabei jeweils 2 Carboxylgruppen. Weitere bevorzugte anionische Dispergiermittel sind hydrolysierte Copolymerisate aus Diisobuten und Maleinsäure oder deren wasserlösliche Salze sowie Copolymerisate aus Styrol und Acrylsäure,  
35 hydrolysierte Copolymerisate aus Styrol und Maleinsäure oder die wasserlöslichen Salze dieser Copolymerisate.

40 Sofern die amphiphilen Copolymerisate in Form der freien Säure nicht ausreichend wasserlöslich sind, werden sie in Form von wasserlöslichen Salzen eingesetzt, z.B. verwendet man die entsprechenden Alkalimetall-, Erdalkalimetall- und Ammoniumsalze.  
45 Die Molmasse  $M_w$  der amphiphilen Copolymerisate beträgt beispielsweise 800 bis 250 000, meistens 1 000 bis 100 000 und liegt vorzugsweise in dem Bereich von 3000 bis 20000, insbesondere von

1 500 bis 10 000. Die Säurezahlen der amphiphilen Copolymerisate betragen beispielsweise 50 bis 500, vorzugsweise 150 bis 300 mg KOH/g Polymer.

5 Bevorzugt eingesetzte amphiphile Copolymerisate enthalten z.B.

(a) 95 bis 50 Gew.-% Isobuten, Diisobuten, Styrol oder deren Mischungen und

10 (b) 5 bis 50 Gew.-% Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Halbester von Maleinsäure oder deren Mischungen

einpolymerisiert. Besonders bevorzugt werden Copolymerisate eingesetzt, die

15

(a) 65 bis 85 Gew.-% Styrol,

(b) 35 bis 15 Gew.-% Acrylsäure und gegebenenfalls

20 (c) zusätzlich weitere Monomere

einpolymerisiert enthalten. Die Copolymerisate können gegebenenfalls als weitere Monomere (c) Einheiten von Maleinsäurehalb-

25 beispielsweise dadurch erhältlich, daß man Copolymerisate aus Styrol, Diisobuten oder Isobuten oder deren Mischungen mit Maleinsäureanhydrid in Abwesenheit von Wasser copolymerisiert und die Copolymerisate im Anschluß an die Polymerisation mit Alkoholen umsetzt, wobei man pro Mol Anhydridgruppen im Copolymerisat 5  
30 bis 50 Mol-% eines einwertigen Alkohols einsetzt. Geeignete Alkohole sind beispielsweise Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol und tert.-Butanol. Man kann jedoch auch die Anhydridgruppen der Copolymerisate mit mehrwertigen Alkoholen wie Glykol oder Glycerin umsetzen. Hierbei wird die  
35 Reaktion jedoch nur soweit geführt, daß nur eine OH-Gruppe des mehrwertigen Alkohols mit der Anhydridgruppe reagiert. Sofern die Anhydridgruppen der Copolymerisate nicht vollständig mit Alkoholen umgesetzt werden, erfolgt die Ringöffnung der nicht mit Alkoholen umgesetzten Anhydridgruppen durch Zugabe von Wasser.

40

Die amphiphilen Copolymeren werden z.B. in Mengen von 0,05 bis 20, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Leimungsmittel, als anionisches Dispergiermittel zur Herstellung der Leimungsmittel-Dispersionen eingesetzt. Vorzugsweise verwendet man

45 die amphiphilen Copolymerisate in Mengen von 0,1 bis 2, insbesondere 0,6 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das zu dispergierende Leimungsmittel. Bei alleiniger Verwendung von amphiphilen Copoly-

merisaten als Dispergiermittel erhält man wäßrige Leimungsmittel-Dispersionen, die formaldehydfrei und lagerstabil sind.

Um wäßrige, anionische Leimungsmittel-Dispersionen herzustellen, kann man beispielsweise eine wäßrige Lösung mindestens eines Kondensationsprodukts oder mindestens eines amphiphilen Copolymerisats vorlegen und darin bei Temperaturen von beispielsweise 20 bis 100, vorzugsweise 40 bis 90°C das Leimungsmittel dispergieren. Das Leimungsmittel wird dabei vorzugsweise in Form einer Schmelze zugegeben und unter starkem Rühren bzw. Scheren dispergiert. Die entstehende Dispersion wird jeweils gekühlt. Auf diese Weise kann man beispielsweise wäßrige, anionisch eingestellte Leimungsmittel-Dispersionen herstellen, die 6 bis 65 Gew.-% eines Alkyldiketens oder 0,1 bis 65 Gew.-% eines Alkenylbernsteinsäureanhydrids als Leimungsmittel dispergiert enthalten. Bevorzugt sind hochkonzentrierte Leimungsmittel-Dispersionen, die beispielsweise 25 bis 60 Gew.-% eines Alkyldiketens als Leimungsmittel in Gegenwart von 0,1 bis 5,0 Gew.-% eines Kondensationsprodukts aus Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd dispergiert enthalten.

Weitere bevorzugt in Betracht kommende Leimungsmittel-Dispersionen enthalten 25 bis 60 Gew.-% eines Alkyldiketens als Leimungsmittel und 0,1 bis 5,0 Gew.-% eines amphiphilen Copolymerisats aus

(i) 95 bis 50 Gew.-% Isobuten, Diisobuten, Styrol oder deren Mischungen und

(ii) 5 bis 50 Gew.-% Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Halbester von Maleinsäure oder deren Mischungen

oder eines wasserlöslichen Salzes eines solchen Copolymerisats.

Solche hochkonzentrierten Leimungsmittel-Dispersionen haben eine relativ geringe Viskosität, z.B. in dem Bereich von 20 bis 100 mPas (gemessen mit einem Brookfield Viskosimeter und einer Temperatur von 20°C). Solche hochkonzentrierten Leimungsmittel-Dispersionen können mindestens 4 Wochen bei Raumtemperatur gelagert werden, wobei die Viskosität der Leimungsmittel-Dispersionen praktisch konstant bleibt oder sich im Gegensatz zu stärkehaltigen Dispersionen des Standes der Technik nur geringfügig erhöht. Aufgrund des Standes der Technik war nicht zu erwarten, daß hochkonzentrierte wäßrige, anionisch eingestellte Leimungsmittel-Dispersionen, die frei von kationischen Dispergiermitteln wie kationischer Stärke sind, allein mit den oben angegebenen anionischen Dispergiermitteln (a) bis (e) derart stabil sind, daß sie mindestens 4 Wochen bei Raumtemperatur gelagert werden können und

ihre Wirksamkeit als Leimungsmittel dabei praktisch nicht verlieren. Bei der Herstellung der wäßrigen Dispersionen beträgt der pH-Wert beispielsweise 2 bis 8 und liegt vorzugsweise in dem Bereich von 3 bis 4. Man erhält wäßrige, anionisch eingestellte 5 Leimungsmittel-Dispersionen mit einer mittleren Teilchengröße der Leimungsmittel in dem Bereich von 0,1 bis 3, vorzugsweise 0,5 bis 1,5 µm.

Gegenstand der Erfindung ist außerdem ein Verfahren zur Herstellung 10 von wäßrigen, kationisch eingestellten Leimungsmittel-Dispersionen, wobei man zunächst Alkyldiketene und/oder Alkenylbernsteinsäureanhydride in Gegenwart mindestens eines anionischen Dispergiermittels aus der Gruppe der Kondensationsprodukte aus

15 (a) Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd,

(b) Phenol, Phenolsulfonsäure und Formaldehyd,

20 (c) Naphthalinsulfonsäure, Formaldehyd und Harnstoff,

(d) Phenol, Phenolsulfonsäure, Formaldehyd und Harnstoff und/oder

(e) mindestens einem amphiphilen Copolymerisat  
aus

25

(i) hydrophoben monoethylenisch ungesättigten Monomeren und

(ii) hydrophilen Monomeren mit einer anionischen Gruppe

30 in einer Menge von 0,05 bis 10,0 Gew.-%, bezogen auf Alkyldiketene und/oder Alkenylbernsteinsäureanhydride, unter Einwirkung von Scherkräften in Wasser zu 6 bis 65 gew.-%igen wäßrigen, anionisch eingestellten Dispersionen dispergiert und die so erhältlichen Dispersionen anschließend mit Wasser verdünnt und durch 35 Zugabe mindestens eines kationischen Additivs zu einer kationisch eingestellten Leimungsmittel-Dispersion umlädt. Als kationische Additive kann man beispielsweise die üblicherweise für die Herstellung von Alkyldiketendispersionen gebräuchlichen kationischen Stärken, kationischen Polymerisate und/oder kationischen Kondensate wie Dicyandiamid-Formaldehyd-Kondensate 40 verwenden. Die kationischen Additive werden dabei in einer solchen Menge eingesetzt, daß man eine netto-kationisch eingestellte Leimungsmittel-Dispersion erhält. Außer kationischen Stärken eignen sich als Additive beispielsweise Copolymerisate aus Acrylamid 45 und basischen Monomeren wie Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminopropylacrylat und Dimethylaminopropylmethacrylat. Die basischen Comonomeren können in Form

der freien Basen, als Salz mit organischen oder anorganischen Säuren oder in quaternierter Form bei der Herstellung der Copolymerisate eingesetzt werden. Weitere kationische Additive sind Vinylamin-Einheiten enthaltende Polymerisate wie Polyvinylamin oder 5 durch vollständige oder partielle Hydrolyse aus Poly-N-vinylformamid erhältliche Vinylamin-Einheiten aufweisende Polymere. Weitere geeignete kationische Additive sind N-Vinylimidazoleinheiten enthaltende Polymere sowie Mannich-modifizierte Polyacrylamide, Hofmann-Abbauprodukte von Polyacrylamiden, Copolymerisate 10 von Diethyldialkylammoniumchlorid und Epichlorhydrin modifizierte Polyamidpolyaminharze, Polyaluminiumchlorid und Alaun.

Die oben beschriebenen wäßrigen, anionisch eingestellten Leimungsmittel-Dispersionen oder die daraus nach Zusatz von 15 kationischen Additive durch Umladen erhältlichen kationisch eingestellten Leimungsmittel-Dispersionen werden als Masse- und Oberflächenleimungsmittel bei der Herstellung von Papier, Pappe und Karton sowie zur Hydrophobierung von Cellulosefasern verwendet. Hochkonzentrierte wäßrige Leimungsmittel-Dispersionen 20 werden üblicherweise vor der Anwendung durch Zusatz von Wasser verdünnt, so daß man die Leimungsmittel besser dosieren kann. Die Leimungsmittel können bei der Papierherstellung zusammen mit üblichen Entwässerungs- und Retentionsmitteln, Flockungsmitteln, Verfestiger für Papier und Fixiermitteln eingesetzt werden. Die 25 mit den anionischen Leimungsmittel-Dispersionen erhältlichen Leimungseffekte entsprechen dem Leimungsgrad, der beispielsweise mit den üblichen wäßrigen, kationisch eingestellten Alkyldiketen-Dispersionen einer Alkyldiketenkonzentration von z.B. 6 Gew.-% erreicht wird.

30 Die in den Beispielen angegebenen Teile sind Gewichtsteile, die Angaben in Prozent sind Gewichtsprozent sofern aus den Angaben nichts anderes hervorgeht.

35 Die Molmassen  $M_w$  wurden mit Hilfe der Gelpermeationschromatographie (GPC) in wäßrigem Medium mit Polyethylenoxid als Standard oder durch GPC in Tetrahydrofuran als mobiler Phase mit Polystyrol als Standard bestimmt. Der Leimungsgrad der Papiere wurde mit Hilfe der Tintenschwimmzeit nach DIN 53126 und mit Hilfe der 40 Cobb-Wertes bestimmt.

#### Beispiel 1

Eine wäßrige Lösung aus 6 g eines Dispergiermittels aus dem 45 Natriumsalz der Naphthalinsulfonsäure mit Formaldehyd (kondensiert im Molverhältnis 1 : 0,8  $M_w$  7 000) in 450 g Wasser wurde auf eine Temperatur von 90°C erwärmt. Sobald diese

## 14

Temperatur erreicht war, setzte man unter Rühren mit einem Schnellrührer 550 g einer auf 70°C erwärmten Schmelze eines Alkylketendimergemisches aus Palmityldiketen und Stearyldiketen im Molverhältnis 1:2 zu. Die so erhältliche Emulsion wurde  
5 anschließend in einem Hochdruckhomogenisator bis 100 bar homogenisiert und danach auf Raumtemperatur abgekühlt. Die mittlere Teilchengröße des emulgierten Palmityl/Stearyldiketen-Gemisches betrug 1 µm. Die 55 %ige wäßrige anionisch eingestellte Dispersion hatte eine Viskosität von 22 mPas bei einer Temperatur  
10 von 20°C.

Die Viskositätsmessung dieser Dispersion wurde nach einer Lagerungszeit von 4 Wochen wiederholt. Die Viskosität hatte sich nicht geändert, sie betrug 22 mPas bei 20°C.

## 15

## Beispiel 2

Eine wäßrige Lösung von 10 g eines Kondensationsproduktes aus Phenolsulfonsäurenatriumsalz und Formaldehyd (Molverhältnis 1 zu  
20 0,75,  $M_w$  7200) in 500 g Wasser wurde auf eine Temperatur von 90°C erhitzt und unter Rühren mit einem Schnellrührer mit 500 g einer Schmelze aus Palmityldiketen und Stearyldiketen im Molverhältnis 1:2 versetzt. Die so erhaltene Emulsion wurde anschließend in einem Hochdruckhomogenisator bis 100 bar homogenisiert und auf  
25 Raumtemperatur abgekühlt. Man erhielt eine 50 %ige wäßrige anionische eingestellte Dispersion eines Gemisches aus Palmityldiketen und Stearyldiketen mit einer mittleren Teilchengröße von 1 µm. Die Viskosität der Dispersion betrug unmittelbar nach der Herstellung ca. 20 mPas bei 20°C und blieb während der Lagerung  
30 der Dispersion über einen Zeitraum von 4 Wochen bei Raumtemperatur konstant.

## Beispiel 3

35 Eine wäßrige Lösung von 10 g des Ammoniumsalzes eines Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensats (Molverhältnis 1 : 0,8,  $M_w$  8 000) in 700 g Wasser wurde auf eine Temperatur von 90°C erhitzt und unter Rühren mit einem Schnellrührer mit 700 g einer Schmelze aus Palmityldiketen und Stearyldiketen im Molverhältnis  
40 1:2 versetzt und intensiv gemischt. Die Dispersion wurde anschließend in einem Hochdruckhomogenisator bei 150 bar homogenisiert und danach auf eine Temperatur von 20°C abgekühlt. Die ca. 50 %ige wäßrige Leimungsmittel-Dispersion hatte eine mittlere Teilchengröße von 0,7 µm und eine Viskosität bei einer Temperatur  
45 von 20°C von 30 mPas. Die Viskosität der Diketendispersion blieb während einer 4-wöchigen Lagerung bei Raumtemperatur konstant.



## Beispiel 4

- Eine wäßrige Lösung von 9 g des Lithiumsalzes eines Naphthalin-sulfonsäure-Formaldehyd-Kondensats (Molverhältnis 1 : 0,8, 5 M<sub>w</sub> 7 500) wurden in 625 g Wasser gelöst und auf eine Temperatur von 80°C erhitzt. Man fügte unter Rühren mit einem Schnellrührer 600 g einer auf 70°C erwärmten Schmelze aus Palmityldiketen und Stearyldiketen im Molverhältnis 1:2 zu und homogenisierte die so erhaltene Emulsion in einem Hochdruckhomogenisator bei 150 bar. 10 Die Emulsion wurde danach auf 20°C abgekühlt. Die Viskosität der so erhaltenen Alkyldiketen-Dispersion betrug bei 20°C 20 mPas. Die mittlere Teilchengröße des dispergierten Leimungsmittels lag bei 0,6 µm. Die Viskosität der Alkyldiketen-Dispersion blieb während einer 4-wöchigen Lagerung bei Raumtemperatur konstant.

15

## Beispiel 5

- 100 Teile der 55 %igen anionischen Dispersion aus Palmityldiketen und Stearyldiketen gemäß Beispiel 1 wurden unter Rühren mit 20 370 Teilen Wasser verdünnt und anschließend mit 80 g einer 10 %igen wäßrigen Lösung einer handelsüblichen kationischen Wachsmaisstärke (D.S. 0,04) versetzt. Man erhielt eine 10 %ige wäßrige kationische Palmityldiketen Stearyldiketen-Dispersion, die eine Viskosität von 30 mPas hatte. Nach einer Lagerung der 25 Dispersion von 3 Monaten bei Raumtemperatur betrug die Viskosität der Dispersion 30 mPas.

## Vergleichsbeispiel 1

- 30 Nach den Angaben von Beispiel 17, Zusammensetzung 1, der EP-A-0418015 wurde eine 20 %ige wäßrige Dispersion eines Alkylketendimeren aus Palmitinsäure und Stearinsäure im Molverhältnis 1:2 durch Emulgieren des Diketengemisches in einer auf 90°C erwärmten wäßrigen Lösung hergestellt, die 4,5 % Natriumlignin- 35 sulfonat und 1,25 % Naphthalinsulfonsäure enthielt. Die Emulsion wurde in einem Homogenisator bei einem Druck von 150 bar homogenisiert und auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Viskosität der so erhaltenen 20 %igen wäßrigen Alkyldiketendispersion betrug 50 mPas bei einer Temperatur von 20°C. Die Alkyldiketendispersion 40 wurde 4 Wochen bei Raumtemperatur gelagert. Hierbei trat keine Erhöhung der Viskosität ein.

## Vergleichsbeispiel 2

Vergleichsbeispiel 1 wurde mit der Ausnahme wiederholt, daß man eine 35 %ige Alkyldiketen-Dispersion herstellte. Beim Abkühlen der Dispersion auf Raumtemperatur wurde sie fest, so daß eine Viskosität bei 20°C nicht bestimmt werden konnte. Ebenso war es nicht möglich, die Leimungswirkung zu prüfen, weil das erhaltene feste Produkt nicht mehr homogen verdünnt werden konnte.

## 10 Vergleichsbeispiel 3

Nach den Angaben im Vergleichsbeispiel 1 wird eine 50 %ige wäßrige Dispersion von Alkylketendimeren aus Stearinsäure und Palmitinsäure hergestellt. Die Dispersion wurde beim Abkühlen auf Raumtemperatur fest, so daß die Viskosität bei 20°C nicht bestimmt werden konnte. Ebenso war es nicht möglich, die Leimungswirkung zu prüfen, weil das erhaltene feste Produkt nicht mehr homogen verdünnt werden konnte.

## 20 Anwendungstechnische Prüfungen

Auf einem Rapid-Köthen-Blattbildner wurden Papierblätter mit einem Flächengewicht von 80 g/m<sup>2</sup> hergestellt. Dabei wurden dem Papierstoff die in Tabelle 1 jeweils angegebenen Mengen an Alkylketendimer, bezogen auf trockenen Faserstoff zugesetzt. Die Blätter wurden 48 h bei 23°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 50 % gelagert. Danach wurden jeweils der Cobbwert und die Tintenschwimmzeit bis zum 50 %igen Durchschlag in Minuten bestimmt. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle angegeben.

30

Man verwendete zwei verschiedene Stoffmodelle. Stoffmodell 1 bestand aus 70 % Birkensulfat, 30 % Kiefernulfat (getrennte Mahlung auf 35° Schopper-Riegler), 20 % Kreide, 0,04 % eines handelsüblichen hochmolekularen Polyacrylamids als Retentionsmittel und 0,6 % einer kaltlöslichen kationischen Stärke.

35

Das Stoffmodell 2 enthielt anstelle von Kreide präzipitiertes Calciumcarbonat.

40

45

Tabelle 1

Beispiel	AKD <sup>1)</sup> -Dispersion hergestellt nach Beispiel	Menge AKD, bezogen auf trockenem Faserstoff [%]	Cobb [g/m <sup>2</sup> ]	Tintenschwimmzeit [min]	Stoffmodell
6	1	0,12	29	25	2
7	2	0,06	38	24	1
8	3	0,1	24	46	1
9	4	0,1	25	40	1
Vergleichsbeispiel	AKD-Dispersion gemäß Vergleichs- beispiel				
3	1	0,06	47	8	1
4	1	9,1	26	40	1

1) AKD = Alkyldiketen

Beispiele 10 bis 16

#### Herstellung von Leimungsmittel-Dispersionen

5

Die in Tabelle 2 jeweils angegebene Menge an Wasser sowie der gegebenenfalls anderen Bestandteile, die in Tabelle 2 angegeben sind, werden gemischt und auf eine Temperatur von 80°C erhitzt. Sobald diese Temperatur erreicht ist, gibt man die in Tabelle 2

10 angegebene Menge an Stearyldiketen in Form einer Schmelze zu und homogenisiert die Mischung mit einem Ultra-Turrax (Stufe 8 bis 10, Dispergierdauer 3 min.). Die dabei erhaltene Dispersion wurde jeweils innerhalb von 15 min. auf Raumtemperatur unter Rühren abgekühlt. Während des Abkühlprozesses fügt man 2 Teile Propion-

15 säure zu.

Als Dispergiermittel wurde ein amphiphiles Copolymerisat in Form einer wässrigen Lösung des Natriumsalzes eines Copolymerisats aus Diisobuten und Maleinsäureanhydrid (Molverhältnis 1 : 1), der

20 Molmasse  $M_w$  12 000 mit einem Feststoffgehalt von 25 Gew.-% verwendet.

25

30

35

40

45

Tabelle 2:

Beispiel	Wasser [Teile]	Stearyl- diketen [Teile]	Dispergiermittel (Copolymerisat aus Diisobuten und Maleinsäureanhydrid [Teile])	handelsüblicher Entschäumer [Teile]	kationische Stärke [Teile]	Polyacrylsäure-Na- Salze der Molmasse M <sub>w</sub> 8000 [Teile]
10	926	60	12	--	--	--
11	926	60	12	0,06	--	--
12	930,8	60	7,2	--	--	--
13	930,7	60	7,2	0,06	--	--
14	935,6	60	2,4	--	--	--
15	935,5	60	2,4	0,06	--	--
16	773,9	200	24	0,06	--	--
Vergleichs- beispiele				--	--	--
5	906	60	Dispergiermittel A <sup>1)</sup>	--	20	--
6	911,3	60	--	--	20	6,7
7	911,2	60	--	0,06	20	6,7
8	931,3	60	--	--	--	6,7
9	931,2	60	--	--	--	6,7

<sup>1)</sup> Dispergiermittel A: Mischung aus 2 Teilen Naphtalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensat und 1 Teil Ligninsulfonat

Die nach den Beispielen 10 bis 16 und den Vergleichsbeispielen 5 bis 9 hergestellten wässrigen Leimungsmittel-Dispersionen wurden bezüglich der Schaumbildung und Lagerstabilität geprüft. Die Schaumbildung wurde während des Dispergierprozesses visuell beurteilt.

Die Lagerstabilität der Leimungsmittel-Dispersionen wurde jeweils nach einer Lagerung von 24 Stunden und nach 6 Wochen bei Raumtemperatur visuell beurteilt. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 3:

	Stearyldiketen-Dispersion hergestellt nach Beispiel Nr.	Schaumbildung während der Dispergierung	Lagerstabilität nach 24 h Lagerung bei 20°C	Lagerstabilität nach 6 Wochen Lagerung bei 20°C
15	10	stark	o.K.	o.K.
	11	keine	o.K.	o.K.
20	12	stark	o.K.	o.K.
	13	keine	o.K.	o.K.
	14	mittel	o.K.	o.K.
	15	keine	o.K.	o.K.
25	16	keine	o.K.	o.K.
	Vergleichsbeispiel Nr.			
30	5	gering	o.K.	leichtes Aufrahmen, durch Schütteln redispergierbar
	6	keine	o.K.	entmischt
	7	keine	o.K.	entmischt
35	8	keine	o.K.	entmischt
	9	keine	o.K.	entmischt

Für die in Tabelle 2 beschriebenen Alkyldiketendispersionen sowie für eine handelsübliche Alkyldiketendispersion wurde die Tintenschwimmdauer in Minuten bis zum 50%igen Durchschlag nach DIN 53126 ermittelt. Die in Tabelle 4 angegebene Tintenschwimmdauer wurde gemittelt für Ober- und Siebseite für ein geleimtes Papier aus holzfreiem Sulfatzellstoff mit Kreide als Füllstoff in Abhängigkeit von der Menge an Leimungsmittel (% bezogen auf Papiermasse). Die Leimungsmitteldispersionen wurden jeweils 24 h gelagert, bevor sie für die Leimung eingesetzt wurden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 angegeben.

Tabelle 4:

Tintenschwimmdauer [Minuten] bei Einsatz von Leimungsmittel-Dispersionen nach									
Anteil Leimungs- mittel (fest), bez. auf Papier [%]	Beispiel 10	Beispiel 11	Beispiel 12	Beispiel 13	Beispiel 14	Beispiel 15	Beispiel 16	handels- übliche Alkyldiken- Dispersion	Ver- gleichs- beispiel 5
a) 0,06	20	19	19	19	8	6	18	19	13
b) 0,10	42	41	41	39	25	22	37	43	43
c) 0,14	57	57	58	56	41	35	54	58	58

Nach einer Lagerung von 6 Wochen der nach den Beispielen 10 bis 16 und des Vergleichsbeispiels 5 hergestellten Leimungsmittel-Dispersionen sowie nach einer Lagerung von 4 Wochen der handelsüblichen Alkyldiketendispersion wurde die Tintenschwimmdauer in Minuten bis zum 50%igen Durchschlag nach DIN 53126 erneut bestimmt. Auch hierbei wurden die Werte für Ober- und Siebseite gemittelt auf geleimten Papler aus holzfreiem Sulfatzellstoff mit Kreide als Füllstoff in Abhängigkeit der Menge an Leimungs- mittel in %, bezogen auf die Papiermasse, gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 angegeben.

Tabelle 5:

Tintenschwimmdauer [Minuten] nach sechswöchiger Lagerung von Leimungsmittel-		Dispersionen nach								Ver-	
Anteil Leimungs- mittel (fest), bez. auf Papier [%]	Beispiel 10	Beispiel 11	Beispiel 12	Beispiel 13	Beispiel 14	Beispiel 15	Beispiel 16	handels- übliche Alkyldike- ten-Disper- sion	gleichs- beispiel 5		
a) 0,06	6	6	3	3	1	0	4	18	9		
b) 0,10	34	32	28	27	5	2	30	44	42		
c) 0,14	52	54	48	46	25	15	52	58	58		

In Tabelle 6 ist die Tintenschwimmdauer in Minuten (gemittelt für Oberseite und Siebseite) auf gebleichten Papier aus holzhaltigen Sulfatzellstoff in Abhängigkeit von der Menge an Leimungsmittel in %, bezogen auf die Papiermasse, angegeben. Die Leimungsmittel wurden 24 h gelagert, bevor die Leimung durchgeführt wurde.



Tabelle 6:

	Anteil Leimungsmittel (fest), bezogen auf Papier [%]	Tintenschwimmdauer (Min.) nach 24 stündiger Lagerung der Leimungsmittel- Dispersion nach				handelsübliche Alkyldiketen- Dispersion	handelsübliche Alkyldiketen-Dis- persion mit 11 % Styrol-Butadien Latex
		Beispiel 16	Beispiel 11	Beispiel 13			
a)	0,06	6	6	3		18	9
b)	0,10	34	32	28		44	42
c)	0,14	52	54	48		58	58

Für die nach den Beispielen 10 bis 16 und das Vergleichsbeispiel 5 hergestellte Leimungsmittel-Dispersionen sowie für eine handelsübliche Alkyldiketendispersion wurden die Cobb-Werte [g Wasser/m<sup>2</sup> Papier] (gemittelt für Oberseite und Unterseite) auf geleimten Papier aus holzfreiem Sulfatzellstoff mit Kreide als Füllstoff in Abhängigkeit der Menge an Leimungsmittel in %, bezogen auf Papiermasse, bestimmt. Die Bestimmungen wurden nach einer 24 stündigen Lagerung der genannten Leimungsmittel-Dispersionen sowie nach einer Lagerungsdauer von 6 Wochen durchgeführt, die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in den Tabellen 7 bzw. 8 angegeben.

Tabelle 7:

		Cobb-Werte nach 24 stündiger Lagerung der Leimungsmittel-Dispersion nach										
	Anteil Leimungs- mittel bezogen auf Pa- pier [%]	Beispiel 10	Beispiel 11	Beispiel 12	Beispiel 13	Beispiel 14	Beispiel 15	Beispiel 16	handels- übliche Alkyldike- ten-Disper- sion	Ver- gleichs- beispiel 5		
a)	0,06	41	41	41	42	67	74	40	37	39		
b)	0,10	31	32	32	33	37	40	33	30	30		
c)	0,14	29	28	29	30	31	33	28	25	27		

Tabelle 8:

Cobb-Werte [g Wasser/m² Papier] nach 6 wöchiger Lagerung der Leimungsmittel-Dispersion nach											
Anteil AKD bez. auf Papier [%]	Beispiel 10	Beispiel 11	Beispiel 12	Beispiel 13	Beispiel 14	Beispiel 15	Beispiel 16	handels-übliche Dispersion	Ver-gleichs-beispiel 5		
a) 0,06	46	45	49	54	95	104	43	38	40		
b) 0,10	32	32	32	36	45	50	33	30	30		
c) 0,14	29	30	29	32	34	37	29	25	28		

Außerdem wurden die Cobb-Werte in g Wasser/m<sup>2</sup> Papier, gemittelt für Oberseite und Siebseite auf geleimten Papier aus holzhaltigem Sulfatzellstoff in Abhängigkeit von der Menge an Leimungsmittel in %, bezogen auf Papiermasse für die nach den Beispielen 1, 2 und 4 hergestellten Leimungsmittel-Dispersionen ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 9 angegeben.

Tabelle 9:

	Anteil AKD bez. auf Papier [%]	Cobb-Werte [g Wasser/m <sup>2</sup> Papier] nach 24 stündiger Lagerung der Leimungsmittel-Dispersion nach				AKD handelsübliche Dispersion	handelsübliche AKD- Dispersion mit 11 % Styrol/Butadien-Latex
		Beispiel 11	Beispiel 13	Beispiel 16			
a)	0,06	46	45	49		38	40
b)	0,10	32	32	32		30	30
c)	0,14	29	30	29		25	28

## Patentansprüche

1. Wäßrige, anionisch eingestellte Leimungsmittel-Dispersionen,  
5 die durch Dispergieren eines Leimungsmittels auf der Basis  
von Alkyldiketenen, Alkenylbernsteinsäureanhydriden und/oder  
Harzleimen in Gegenwart eines anionischen Dispergiermittels  
in Wasser erhältlich sind, für die Leimung von Papier,  
dadurch gekennzeichnet, daß sie als anionisches Dispergier-  
10 mittel mindestens ein Kondensationsprodukt aus
- (a) Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd,  
(b) Phenol, Phenolsulfonsäure und Formaldehyd,  
15 (c) Naphthalinsulfonsäure, Formaldehyd und Harnstoff,  
(d) Phenol, Phenolsulfonsäure, Formaldehyd und Harnstoff und/  
oder  
20 (e) mindestens ein amphiphiles Copolymerisat aus
- (i) hydrophoben monoethylenisch ungesättigten Monomeren  
und  
25 (ii) hydrophilen Monomeren mit einer anionischen Gruppe
- enthalten.
- 30 2. Wäßrige, anionisch eingestellte Leimungsmittel-Dispersionen  
nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens  
ein anionisches Dispergiermittel (a) - (d) in einer Menge von  
0,5 bis 10 Gew.-% und/oder ein amphiphiles Copolymerisat (e)  
in einer Menge von 0,1 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das  
35 Leimungsmittel, enthalten.
3. Wäßrige, anionisch eingestellte Leimungsmittel-Dispersionen  
nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die  
anionischen Dispergiermittel in Form der freien Säuren, der  
40 Alkalimetall-, Erdalkalimetall- und/oder der Ammoniumsalze  
vorliegen.
4. Wäßrige, anionisch eingestellte Leimungsmittel-Dispersionen  
nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß  
45 die Molmasse Mw der Kondensationsprodukte 1000 bis 30 000  
beträgt.

## 27

5. Wäßrige, anionisch eingestellte Leimungsmittel-Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie 6 bis 65 Gew.-% eines Alkyldiketens, eines Alkenylbernsteinsäureanhydrids und/oder eines Harzleims als Leimungsmittel dispergiert enthalten.
6. Wäßrige, anionisch eingestellte Leimungsmittel-Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie 25 bis 60 Gew.-% eines Alkyldiketens als Leimungsmittel in Gegenwart von 0,1 bis 5,0 Gew.-% eines Kondensationsprodukts aus Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd dispergiert enthalten.
7. Wäßrige, anionisch eingestellte Leimungsmittel-Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 3 dadurch gekennzeichnet, daß sie als anionisches Dispergiermittel mindestens ein amphiphiles Copolymerisat enthalten, das
- (a) 20 bis 65 Gew.-% an hydrophoben Monomeren und
- (b) 35 bis 80 Gew.-% an hydrophilen Monomeren mit einer anionischen Gruppe
- einpolymerisiert enthält und eine Molmasse  $M_w$  von 800 bis 250 000 hat.
8. Wäßrige Leimungsmittel-Dispersionen nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die amphiphilen Copolymerisate
- (a) Olefine mit 2 bis 150 C-Atomen, Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, 4-Methylstyrol, Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit einwertigen Alkoholen, Amide der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit  $C_1$ - bis  $C_{24}$ -Alkylaminen, Vinylester von gesättigten Monocarbonsäuren mit 2 bis 24 C-Atomen, Diester der Maleinsäure oder Fumarsäure mit einwertigen  $C_1$ - bis  $C_{24}$ -Alkoholen, Vinyl ether von Alkoholen mit 3 bis 24 C-Atomen oder Mischungen der genannten Verbindungen als hydrophobe Monomere und
- (b)  $C_3$ - bis  $C_{10}$ - monoethylenisch ungesättigte Carbonsäuren oder deren Anhydride, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Vinylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Salze der genannten Monomeren oder deren Mischungen als hydrophile Monomere mit einer anionischen Gruppe
- einpolymerisiert enthalten.

9. Wäßrige Leimungsmittel-Dispersionen nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die amphiphilen Copolymerisate
- 5 (a)  $\alpha$ -Olefine mit 4 bis 12 C-Atomen, Styrol oder deren Mischungen als hydrophobe Monomere und
- 10 (b) Maleinsäure, Acrylsäure, Methacrylsäure, Halbester aus Maleinsäure und Alkoholen mit 1 bis 25 C-Atomen oder Alkoxylierungsprodukten solcher Alkohole, Halbamide der Maleinsäure, Salze der genannten Monomeren oder Mischungen dieser Verbindungen als hydrophile Monomere mit einer anionischen Gruppe
- 15 einpolymerisiert enthalten und eine Molmasse  $M_w$  von 1 500 bis 100 000 haben.
10. Wäßrige Leimungsmittel-Dispersionen nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die amphiphilen Copolymerisate
- 20 (a)  $\alpha$ -Olefine mit 4 bis 8 C-Atomen und
- (b) Maleinsäure oder deren wasserlösliche Salze
- 25 einpolymerisiert enthalten und eine Molmasse  $M_w$  von 1 500 bis 100 000 haben.
11. Wäßrige Leimungsmittel-Dispersionen nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man als anionische Dispergiermittel hydrolysierte Copolymerisate aus Isobuten und Maleinsäure-anhydrid oder deren wasserlösliche Salze einsetzt.
- 30 12. Wäßrige Leimungsmittel-Dispersionen nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man als anionische Dispergiermittel hydrolysierte Copolymerisate aus Diisobuten und Maleinsäure oder deren wasserlösliche Salze einsetzt.
- 35 13. Wäßrige Leimungsmittel-Dispersionen nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man als anionische Dispergiermittel Copolymerisate aus Styrol und Acrylsäure, hydrolysierte Copolymerisate aus Styrol und Maleinsäure oder die wasserlöslichen Salze der Copolymerisate einsetzt.
- 40 14. Wäßrige Leimungsmittel-Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Leimungsmittel ein Alkyldiketen mit 12 bis 22 C-Atomen in der Alkylgruppe und/
- 45

oder ein Alkenylbernsteinsäureanhydrid mit 12 bis 24 C-Atomen in der Alkenylgruppe ist.

15. Verfahren zur Herstellung von wäßrigen kationisch eingestellten Leimungsmittel-Dispersionen, dadurch gekennzeichnet, daß man zunächst Alkyldiketene und/oder Alkenylbernsteinsäureanhydride in Gegenwart mindestens eines anionischen Dispergiermittels aus der Gruppe der Kondensationsprodukte aus
- 10 (a) Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd,  
(b) Phenol, Phenolsulfonsäure und Formaldehyd,  
(c) Naphthalinsulfonsäure, Formaldehyd und Harnstoff,  
(d) Phenol, Phenolsulfonsäure, Formaldehyd und Harnstoff und/  
oder  
15 (e) von amphiphilen Copolymerisaten aus
- (i) hydrophoben monoethylenisch ungesättigten Monomeren  
und  
(ii) hydrophilen Monomeren mit einer anionischen Gruppe
- 20 in einer Menge von 0,05 bis 10,0 Gew.-%, bezogen auf Alkyldiketene, Alkenylbernsteinsäureanhydride und/oder Harzleim, unter Einwirkung von Scherkräften in Wasser zu 6 bis 65 gew.-%igen wäßrigen, anionisch eingestellten Dispersionen
- 25 dispergiert und die so erhältlichen Dispersionen anschließend mit Wasser verdünnt und durch Zugabe mindestens eines kationischen Schutzkolloids zu einer kationisch eingestellten Leimungsmittel-Dispersion umlädt.
- 30 16. Verwendung der wäßrigen, anionisch eingestellten Leimungsmittel-Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 14 oder der daraus durch Zusatz von kationischen Additiven erhältlichen kationisch eingestellten Leimungsmittel-Dispersionen als Masse- und Oberflächenleimungsmittel bei der Herstellung von
- 35 Papier, Pappe und Karton sowie zur Hydrophobierung von Cellulosefasern.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. l. Application No

PCT/EP 99/07363

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 D21H17/72 C08J3/03 //D21H21:16,17:16,17:17,17:42,17:47,  
17:62

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 D21H C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 98 33979 A (AKZO NOBEL NV ;FROELICH STEN (SE); LINDGREN ERIK (SE); SIKKAR REIN) 6 August 1998 (1998-08-06) claims 1,2,8,10-13,17; examples 2-5,9	1-10, 14, 16
A	---	15
X	WO 98 33980 A (AKZO NOBEL NV ;FROELICH STEN (SE); LINDGREN ERIK (SE); SIKKAR REIN) 6 August 1998 (1998-08-06) the whole document	1-10, 14, 16
A	---	15
X	DE 29 51 507 A (HERCULES INC) 3 July 1980 (1980-07-03) claims 1,2,4; examples B,1,3,7	1-5, 15, 16
	---	
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 December 1999

Date of mailing of the international search report

13/01/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Nestby, K



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/07363

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 418 015 A (ALBRIGHT & WILSON) 20 March 1991 (1991-03-20) cited in the application the whole document ----	1,15,16
P,Y	WO 99 37857 A (FALLMANN JOHANNES ;SYCHRA MARCEL (AT); FISCHER KURT (AT); KREMS CH) 29 July 1999 (1999-07-29) the whole document ----	1,15,16
X	DE 24 26 038 A (HERCULES INC) 18 December 1975 (1975-12-18) claims 1,3; example 12 ----	1-3,5,16
Y	----	15
Y	GB 2 268 941 A (ROE LEE PAPER CHEMICALS COMPAN) 26 January 1994 (1994-01-26) page 2, paragraph 2; claim 13 ----	15,16
A	----	1
Y	EP 0 056 876 A (HERCULES INC) 4 August 1982 (1982-08-04) page 7, line 14-19; claim 1 ----	15,16
A	DE 27 01 760 A (BAYER AG) 20 July 1978 (1978-07-20) the whole document ----	10-12
A	EP 0 208 667 A (CASCO NOBEL AB) 14 January 1987 (1987-01-14) -----	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/07363

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9833979 A	06-08-1998	AU 6010098 A EP 0963484 A NO 993741 A US 5969011 A	25-08-1998 15-12-1999 27-09-1999 19-10-1999
WO 9833980 A	06-08-1998	AU 6010198 A EP 0961855 A NO 993742 A	25-08-1998 08-12-1999 29-09-1999
DE 2951507 A	03-07-1980	US 4240935 A AT 381516 B AT 810179 A AU 528632 B AU 5412579 A BE 880812 A BR 7908297 A CA 1135909 A CH 643903 A DK 553679 A,B ES 487177 A FI 793629 A,B FR 2444750 A GB 2038897 A,B IT 1126682 B JP 1490487 C JP 55098997 A JP 63039718 B MX 6667 E NL 7909131 A NO 794172 A,B NZ 192202 A PH 15910 A SE 446202 B SE 7910036 A ZA 7906967 A	23-12-1980 27-10-1986 15-01-1984 05-05-1983 29-05-1980 23-06-1980 22-07-1980 23-11-1982 29-06-1984 23-06-1980 01-11-1980 23-06-1980 18-07-1980 30-07-1980 21-05-1986 07-04-1989 28-07-1980 08-08-1988 07-10-1985 24-06-1980 24-06-1980 23-11-1982 22-04-1983 18-08-1986 23-06-1980 26-11-1980
EP 0418015 A	20-03-1991	AU 6231790 A CA 2024975 A JP 3167391 A NO 903926 A	14-03-1991 12-03-1991 19-07-1991 12-03-1991
WO 9937857 A	29-07-1999	AT 11898 A	15-10-1999
DE 2426038 A	18-12-1975	AU 483349 B AU 6936574 A CA 962406 A FR 2272131 A GB 1442074 A NL 7407159 A,B US 3817768 A	27-11-1975 27-11-1975 11-02-1975 19-12-1975 07-07-1976 02-12-1975 18-06-1974
GB 2268941 A	26-01-1994	NONE	
EP 0056876 A	04-08-1982	US 4374673 A AT 18250 T AU 545369 B AU 7907581 A BR 8108216 A	22-02-1983 15-03-1986 11-07-1985 08-07-1982 05-10-1982

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/07363

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0056876 A		CA 1166402 A	01-05-1984
		DK 582881 A	01-07-1982
		FI 813429 A,B,	01-07-1982
		JP 1042302 B	12-09-1989
		JP 1564219 C	12-06-1990
		JP 57135860 A	21-08-1982
		MX 155520 A	24-03-1988
		NO 814049 A,B,	01-07-1982
		NZ 199384 A	28-02-1985
		PH 16832 A	06-03-1984
		ZA 8109024 A	24-11-1982
DE 2701760 A	20-07-1978	AT 360335 B	12-01-1980
		AT 29678 A	15-05-1980
		BE 863024 A	18-07-1978
		CA 1109999 A	29-09-1981
		CH 633597 A	15-12-1982
		CS 207584 B	31-08-1981
		ES 466070 A	01-10-1978
		FI 780134 A	19-07-1978
		FR 2377477 A	11-08-1978
		GB 1594874 A	05-08-1981
		IT 1102005 B	07-10-1985
		JP 1423307 C	15-02-1988
		JP 53090392 A	09-08-1978
		JP 62032206 B	13-07-1987
		NL 7800502 A,B,	20-07-1978
		NO 780027 A	19-07-1978
		SE 7800542 A	19-07-1978
		US 4151336 A	24-04-1979
EP 0208667 A	14-01-1987	SE 455102 B	20-06-1988
		AT 62500 T	15-04-1991
		CA 1270352 A	19-06-1990
		FI 862844 A,B,	11-01-1987
		SE 8503421 A	11-01-1987
		US 4743303 A	10-05-1988

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/07363

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 D21H17/72 C08J3/03 //D21H21:16,17:16,17:17,17:42,17:47,17:62

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 D21H C08J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 98 33979 A (AKZO NOBEL NV ;FROELICH STEN (SE); LINDGREN ERIK (SE); SIKKAR REIN) 6. August 1998 (1998-08-06) Ansprüche 1,2,8,10-13,17; Beispiele 2-5,9	1-10,14,16
A	---	15
X	WO 98 33980 A (AKZO NOBEL NV ;FROELICH STEN (SE); LINDGREN ERIK (SE); SIKKAR REIN) 6. August 1998 (1998-08-06) das ganze Dokument	1-10,14,16
A	---	15
X	DE 29 51 507 A (HERCULES INC) 3. Juli 1980 (1980-07-03) Ansprüche 1,2,4; Beispiele B,1,3,7	1-5,15,16
	---	
	-/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

17. Dezember 1999

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

13/01/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Nestby, K

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/07363

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 418 015 A (ALBRIGHT & WILSON) 20. März 1991 (1991-03-20) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ---	1,15,16
P,Y	WO 99 37857 A (FALLMANN JOHANNES ;SYCHRA MARCEL (AT); FISCHER KURT (AT); KREMS CH) 29. Juli 1999 (1999-07-29) das ganze Dokument ---	1,15,16
X	DE 24 26 038 A (HERCULES INC) 18. Dezember 1975 (1975-12-18) Ansprüche 1,3; Beispiel 12 ---	1-3,5,16
Y	---	15
Y	GB 2 268 941 A (ROE LEE PAPER CHEMICALS COMPAN) 26. Januar 1994 (1994-01-26) Seite 2, Absatz 2; Anspruch 13 ---	15,16
A	---	1
Y	EP 0 056 876 A (HERCULES INC) 4. August 1982 (1982-08-04) Seite 7, Zeile 14-19; Anspruch 1 ---	15,16
A	DE 27 01 760 A (BAYER AG) 20. Juli 1978 (1978-07-20) das ganze Dokument ---	10-12
A	EP 0 208 667 A (CASCO NOBEL AB) 14. Januar 1987 (1987-01-14) -----	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Int. .lionales Aktenzeichen

PCT/EP 99/07363

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9833979 A	06-08-1998	AU 6010098 A EP 0963484 A NO 993741 A US 5969011 A	25-08-1998 15-12-1999 27-09-1999 19-10-1999
WO 9833980 A	06-08-1998	AU 6010198 A EP 0961855 A NO 993742 A	25-08-1998 08-12-1999 29-09-1999
DE 2951507 A	03-07-1980	US 4240935 A AT 381516 B AT 810179 A AU 528632 B AU 5412579 A BE 880812 A BR 7908297 A CA 1135909 A CH 643903 A DK 553679 A,B ES 487177 A FI 793629 A,B FR 2444750 A GB 2038897 A,B IT 1126682 B JP 1490487 C JP 55098997 A JP 63039718 B MX 6667 E NL 7909131 A NO 794172 A,B NZ 192202 A PH 15910 A SE 446202 B SE 7910036 A ZA 7906967 A	23-12-1980 27-10-1986 15-01-1984 05-05-1983 29-05-1980 23-06-1980 22-07-1980 23-11-1982 29-06-1984 23-06-1980 01-11-1980 23-06-1980 18-07-1980 30-07-1980 21-05-1986 07-04-1989 28-07-1980 08-08-1988 07-10-1985 24-06-1980 24-06-1980 23-11-1982 22-04-1983 18-08-1986 23-06-1980 26-11-1980
EP 0418015 A	20-03-1991	AU 6231790 A CA 2024975 A JP 3167391 A NO 903926 A	14-03-1991 12-03-1991 19-07-1991 12-03-1991
WO 9937857 A	29-07-1999	AT 11898 A	15-10-1999
DE 2426038 A	18-12-1975	AU 483349 B AU 6936574 A CA 962406 A FR 2272131 A GB 1442074 A NL 7407159 A,B, US 3817768 A	27-11-1975 27-11-1975 11-02-1975 19-12-1975 07-07-1976 02-12-1975 18-06-1974
GB 2268941 A	26-01-1994	KEINE	
EP 0056876 A	04-08-1982	US 4374673 A AT 18250 T AU 545369 B AU 7907581 A BR 8108216 A	22-02-1983 15-03-1986 11-07-1985 08-07-1982 05-10-1982

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/07363

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0056876 A		CA 1166402 A	01-05-1984
		DK 582881 A	01-07-1982
		FI 813429 A,B,	01-07-1982
		JP 1042302 B	12-09-1989
		JP 1564219 C	12-06-1990
		JP 57135860 A	21-08-1982
		MX 155520 A	24-03-1988
		NO 814049 A,B,	01-07-1982
		NZ 199384 A	28-02-1985
		PH 16832 A	06-03-1984
		ZA 8109024 A	24-11-1982
DE 2701760 A	20-07-1978	AT 360335 B	12-01-1980
		AT 29678 A	15-05-1980
		BE 863024 A	18-07-1978
		CA 1109999 A	29-09-1981
		CH 633597 A	15-12-1982
		CS 207584 B	31-08-1981
		ES 466070 A	01-10-1978
		FI 780134 A	19-07-1978
		FR 2377477 A	11-08-1978
		GB 1594874 A	05-08-1981
		IT 1102005 B	07-10-1985
		JP 1423307 C	15-02-1988
		JP 53090392 A	09-08-1978
		JP 62032206 B	13-07-1987
		NL 7800502 A,B,	20-07-1978
		NO 780027 A	19-07-1978
		SE 7800542 A	19-07-1978
		US 4151336 A	24-04-1979
EP 0208667 A	14-01-1987	SE 455102 B	20-06-1988
		AT 62500 T	15-04-1991
		CA 1270352 A	19-06-1990
		FI 862844 A,B,	11-01-1987
		SE 8503421 A	11-01-1987
		US 4743303 A	10-05-1988

THIS PAGE BLANK (USPTO)

THIS PAGE BLANK (USPTO)